



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 36 17 902 A 1

21 Aktenzeichen: P 36 17 902.7  
22 Anmeldetag: 28. 5. 86  
43 Offenlegungstag: 3. 12. 87

51 Int. Cl. 4:  
C 08 L 23/06  
C 08 K 5/54  
C 08 L 83/04  
C 08 J 3/20  
C 08 J 3/12

Behördenstempel

DE 36 17 902 A 1

71 Anmelder:

Lapickij, Jurij Anatol'evič; Sabsaj, Otto Jul'evič;  
Barštejn, Grigorij Removič; Peškovskij, Sergej  
Leonidovič; Tukačinskij, Aleksandr Iosifovič;  
Fridman, Michail Lazarevič; Abramov, Vsevolod  
Vasil'evič, Moskau/Moskva, SU

74 Vertreter:

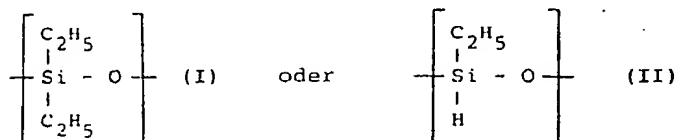
von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,  
8000 München

72 Erfinder:

gleich Anmelder

54 Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen

Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen durch Granulieren der Schmelze einer Mischung von Polyäthylen mit einer siliciumorganischen Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel

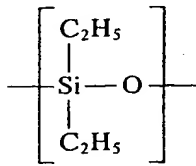


und mit einer Viskosität von 1 bis 100 cPa·s bei 20°C, die in einer Menge von 1 bis 10% der Masse des Polyäthylens genommen ist, wobei die Schmelze während der Granulierung einer Ultraschallbearbeitung unter Kavitationsbedingungen bei einer spezifischen Energie der Ultraschallbearbeitung von 10<sup>5</sup> bis 10<sup>6</sup> J/kg unterzogen wird.

DE 36 17 902 A 1

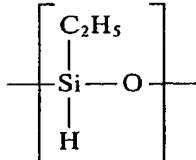
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen durch Granulieren der Schmelze einer Mischung von Polyäthylen mit einer siliciumorganischen Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel



(I)

oder



(II)

und mit einer Viskosität von 1 bis 100 cPa·s bei 20°C, die in einer Menge von 1 bis 10% der Masse des Polyäthylens genommen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze während des Granulierens einer Ultraschallbearbeitung unter Kavitationsbedingungen bei einer spezifischen Energie der Ultraschallbearbeitung von 10<sup>5</sup> bis 10<sup>6</sup> J/kg unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine siliciumorganische Flüssigkeit mit einer Viskosität von 2 bis 49 cPa·s bei 20°C verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine siliciumorganische Flüssigkeit mit einer Viskosität von 52 bis 95 cPa·s bei 20°C verwendet.

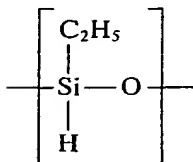
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die siliciumorganische Flüssigkeit in einer Menge von 2 bis 8% der Masse des Polyäthylens verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ultraschallbearbeitung bei einer spezifischen Energie von 3·10<sup>5</sup> bis 8·10<sup>5</sup> J/kg vornimmt.

## Beschreibung

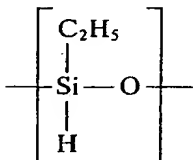
Die Erfindung bezieht sich auf die Modifizierung von Polymeren und betrifft insbesondere Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen, das gegenüber dem nichtmodifizierten Polyäthylen eine erhöhte Beständigkeit gegen atmosphärische und thermische Alterung besitzt. Das modifizierte Polyäthylen findet bei der Herstellung von Schutzüberzügen und von Strangpreßteilen, als Meterware, beispielsweise von Rohren, Anwendung. Die Modifizierung von Polyäthylen erfolgt zweckmäßigerweise bei der Verwertung von sekundärem Polyäthylen.

Es ist ein Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen zwecks Erhöhung seiner Beständigkeit gegen atmosphärische und thermische Alterung (SU-Urheberschein 1 61 907) bekannt. In diesem Verfahren wird das pulverförmige oder körnige Polyäthylen in eine siliciumorganische Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel



(I)

oder



(II)

und mit einer Viskosität von 1 bis 100 cPa·s bei 20°C gebracht und in dieser im Laufe von 6 Stunden bei einer Temperatur von 85 bis 90°C gehalten, worauf das derart behandelte Polyäthylen durch Zentrifugieren von der restlichen Flüssigkeit abgetrennt wird.

Von Nachteil sind bei diesem Verfahren die arbeitsaufwendige Technologie und die niedrige Leistungsfähigkeit. Das bekannte modifizierte Polyäthylen weist eine unzureichende Beständigkeit gegen die atmosphärische und thermische Alterung auf.

Um ein gegen die atmosphärische und thermische Alterung beständiges Polyäthylen herzustellen, wurde ein

anderes Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen (SU-Urheberschein 2 46 827) vorgeschlagen.

Dieses Verfahren hat zwei Ausführungsvarianten.

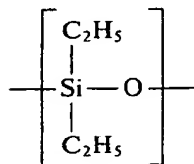
Gemäß der ersten Ausführungsvariante wird dem pulverförmigen oder körnigen Polyäthylen ein organisches Peroxid in einer Menge von 0,5 bis 1% der Masse des Polyäthylens zugesetzt. Die Mischung wird sorgfältig gemischt, worauf sie in ein Bad mit einer siliciumorganischen Flüssigkeit mit Monomereinheiten der Formel I oder II und mit einer Viskosität von 1 bis 100 cPa·s bei 20°C gebracht und einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 90 bis 100°C, sowie einer Verarbeitungszeit von 6 Stunden unterworfen wird. Dann wird das modifizierte Polyäthylen abfiltriert, mit einem Lösungsmittel (Ethylalkohol, Diethylester oder Aceton) gespült und bei 60 bis 70°C im Laufe von 2 Stunden getrocknet. Für eine nachfolgende Verarbeitung zu Erzeugnissen durch Gießen oder Strangpressen wird das Polyäthylen vorher granuliert.

Gemäß der zweiten Ausführungsvariante wird dem pulverförmigen oder körnigen Polyäthylen ein organisches Peroxid in einer Menge von 0,5 bis 1% der Masse des Polyäthylens zugegeben. Die Mischung wird sorgfältig gemischt, und dieser wird eine der in der ersten Ausführungsvariante des Verfahrens angegebenen siliciumorganischen Flüssigkeiten in einer Menge von 1 bis 10% der Masse des Polyäthylens zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird wieder gemischt, aufgeschmolzen und gekörnt. Das modifizierte Polyäthylen in Form von Granulat wird einer Verarbeitung zu Erzeugnissen durch Strangpressen oder Druckgießen zugeführt.

Nachteilig sind bei der ersten und zweiten Ausführungsvariante des bekannten Verfahrens die lange Prozeßdauer, die große Stufenzahl, die Anwendung von organischen Peroxiden, welche Explosiv- und Giftstoffe darstellen. Von Nachteil ist auch die relativ niedrige Beständigkeit des erhaltenen modifizierten Polyäthylens gegen atmosphärische und thermische Alterung.

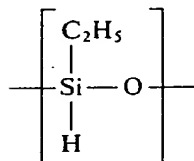
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, im Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen solche Bedingungen für eine Granulierung der Schmelze einer Mischung von Polyäthylen mit einer siliciumorganischen Flüssigkeit zu wählen, die es gestatten, ein modifiziertes Polyäthylen mit einer erhöhten Beständigkeit gegen atmosphärische und thermische Alterung herzustellen, die Stufenzahl und die Prozeßdauer zu reduzieren sowie die Anwendung von organischen Peroxiden und Lösungsmitteln zu eliminieren.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen durch Granulieren der Schmelze einer Mischung von Polyäthylen mit einer siliciumorganischen Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel



(I)

und/oder



(II)

und mit einer Viskosität von 1 bis 100 cPa·s bei 20°C vorgeschlagen wird, die in einer Menge von 1 bis 10% der Masse des Polyäthylens genommen ist, wobei die Schmelze während des Granulierens erfindungsgemäß einer Ultraschallbearbeitung unter Kavitationsbedingungen bei einer spezifischen Energie der Ultraschallbearbeitung von  $10^5$  bis  $10^6$  J/kg unterzogen wird.

Praktisch wird das Verfahren in einer Weise durchgeführt, daß dem Granulator durch ein Dosiergerät Polyäthylen und durch ein anderes Dosiergerät (Flüssigkeitsdosiergerät) die siliciumorganische Flüssigkeit zugeführt werden, worauf die Schmelze der Mischung unmittelbar im Granulator durch den Ultraschall bearbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist also einstufig und nimmt weniger Zeit in Anspruch. Dabei entfallen Peroxide und Lösungsmittel. Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach in der apparativen Gestaltung und erfordert nur die Aufstellung eines Ultraschallstrahlers vor dem Granulatorkopf oder in diesem. Hierbei bedarf es keiner Anwendung von Mischern in einer explosions sicheren Ausführung, keiner erhöhten Sicherheitsmaßnahmen, darunter keiner speziellen Räume, die bei der Arbeit mit den organischen Peroxiden und Lösungsmitteln benötigt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, ein modifiziertes Polyäthylen mit einer erhöhten Beständigkeit gegen atmosphärische und thermische Alterung herzustellen. Die relative Bruchdehnung von Proben, die aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Polyäthylen hergestellt und einer beschleunigten atmosphärischen und thermischen Alterung unterzogen sind, ist um das 1,7fache höher gegenüber den Proben aus einem modifizierten Polyäthylen, das gemäß SU-Urheberschein 2 46 827 erhalten wurde, während die Bruchspannung die gleiche ist oder um 10 bis 20% höher liegt. Die Güte der Erzeugnisse aus dem im erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Polyäthylen wird also verbessert.

Bei der Einwirkung der Ultraschallschwingungen mit einer in den obengenannten Grenzen liegenden spezifischen Energie auf die Schmelze des Polyäthylens erfolgt dessen mechanische Destruktion, die zur Bildung von freien Radikalen führt, weshalb eigentlich das Polyäthylen durch die siliciumorganische Flüssigkeit modifiziert

wird.

Ein kritischer Parameter, der die Intensität der Ultraschallbearbeitung berücksichtigt, ist die spezifische Energie  $E_{spez.}$  (J/kg), die durch die Masseneinheit des Polymeren aufgenommen und durch die Formel

$$E_{spez.} = \frac{J \cdot F}{Q}$$

ausgedrückt wird, wobei

$J$ — die Intensität der Ultraschallbearbeitung (spezifische Leistung), W/m<sup>2</sup>,

$F$ — die Strahlungsfläche, m<sup>2</sup>,

$Q$ — die durchfließende Masse des Polymeren, kg/s bedeuten.

Für die Polyäthylenschmelze tritt eine akustische Kavitation bei einem kritischen Wert  $E_{spez.} = 10^5$  J/kg ein. Dieser kritische Wert hängt nicht von der Temperatur der Schmelze ab. Ein bei der Ultraschallkavitation der Polyäthylenschmelze auftretender Nebeneffekt ist die Erniedrigung des Wertes der effektiven Viskosität der Schmelze um ein Vielfaches gegenüber der Viskosität der Schmelze in Abwesenheit seiner Kavitation. Dies führt zu einer Produktivitätssteigerung der Ausrüstung bei deren festgelegter Leistung oder zu einer Verringerung des Energieverbrauches (Aufnahmeleistung) bei einem vorgegebenen Massedurchsatz von Polyäthylen. Genau genommen wird der Granulierungsvorgang von Polyäthylen durch die im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Ultraschallbearbeitung seiner Schmelze bei dessen Granulierung im Vergleich zur Granulierung ohne Ultraschallwirkung beschleunigt.

Die obere Grenze der spezifischen Energie der Ultraschallbearbeitung beträgt für die Polyäthylenschmelze  $10^6$  J/kg und hängt auch nicht von der Temperatur der Schmelze ab. Eine weitere Erhöhung der Werte von  $E_{spez.}$  bewirkt eine übermäßige Destruktion von Polyäthylen, die Festigkeitswerte der Erzeugnisse aus dem Ultraschall bei  $E_{spez.} > 10^6$  J/kg bearbeiteten Polyäthylen fallen im Vergleich zu den Erzeugnissen aus dem (nichtmodifizierten) Ausgangspolyäthylen oder aus dem durch den Ultraschall bei  $10^5 \leq E_{spez.} \leq 10^6$  J/kg bearbeiteten Polyäthylen steil ab. Hierbei nimmt auch die Beständigkeit von Polyäthylen gegen atmosphärische und thermische Alterung ab.

Die Verwendung von siliciumorganischen Flüssigkeiten mit einer Viskosität von weniger als 1 cPa·s bei 20°C ist unzweckmäßig, da die Flüssigkeiten mit einer geringeren Viskosität bereits vor der Schmelzzone des Granulators in einen gasförmigen Zustand übergehen. Die Verwendung siliciumorganischer Flüssigkeiten mit einer Viskosität von über 100 cPa·s bei 20°C ist unzweckmäßig, da derartige Flüssigkeiten relativ hochmolekulare Stoffe darstellen, die keine homogene Schmelze mit Polyäthylen bilden.

Die Anwendung siliciumorganischer Flüssigkeiten in einer Menge von weniger als 1% der Masse des Polyäthylens ist wegen eines geringfügigen Effekts der Modifizierung unzweckmäßig. Die Anwendung von über 10% der Masse des Polyäthylens ist unzweckmäßig, da eine weitere Vergrößerung der Menge keine Verstärkung des Effekts der Modifizierung bewirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Modifizierung von Polyäthylen wird wie folgt durchgeführt. Dem Granulator werden Polyäthylen (hoher oder niedriger Dichte oder Sekundärpolyäthylen) und eine siliciumorganische Flüssigkeit zudosiert. Gleichzeitig damit wird der Ultraschallgenerator betätigt, der Schwingungen des Ultraschallstrahlers verursacht, und es wird eine Granulierung der Schmelze der Mischung von Polyäthylen mit der siliciumorganischen Flüssigkeit bei einer für die Granulierung von Polyäthylen üblichen Temperaturführung vorgenommen. Im Endeffekt wird ein modifiziertes Polyäthylen in Form von Granulat hergestellt, das einer Verarbeitung zu Erzeugnissen durch Strangpressen oder Druckgießen zugeführt wird.

Zum besseren Verständnis des Wesens der vorliegenden Erfindung werden folgende konkrete Ausführungsbeispiele angeführt.

#### Beispiel 1

Dem Granulator mit einer Temperatur von 180 bis 200°C werden Polyäthylen hoher Dichte in Form von Granulat und eine siliciumorganische Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel I und mit einer Viskosität von 2 cPa·s bei 20°C zugeführt. Der Durchsatz der Flüssigkeit wird derart reguliert, daß sie in den Granulator in einer Menge von 4% der Masse des Polyäthylens einströmt. Die Schmelze der Mischung von Polyäthylen mit der siliciumorganischen Flüssigkeit wird einer Ultraschallbearbeitung unter Kavitationsbedingungen bei einer spezifischen Energie der Ultraschallbearbeitung von  $E_{spez.} = 2,7 \cdot 10^5$  J/kg unterzogen. Dadurch wird ein modifiziertes Polyäthylen in Form von Granulat hergestellt.

In Analogie zu Beispiel 1 werden die Beispiele 2 bis 7 durchgeführt. Die Versuchsbedingungen für diese Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| Beispiel Nr. | Polyäthylentyp         | Ausgangspolyäthylenform | Temperatur im Granulator, °C | Monomereinheit der siliciumorganischen Flüssigkeit | Viskosität der siliciumorganischen Flüssigkeit bei 20 °C, cPa · s | Durchsatz der siliciumorganischen Flüssigkeit, % der Masse des Polyäthylens | spezifische Energie der Ultraschallbearbeitung, J / kg |
|--------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|--|---|---|--|
| 2            | PE <sub>h.D.</sub>     | Pulver                  | 180–200                      | Formel I   | 1   | 4   | 3 · 10 <sup>5</sup>                                    |
| 3            | PE <sub>sekundär</sub> | PE zerkleinert          | 180–200                      | Formel II  | 20  | 8   | 3 · 10 <sup>5</sup>                                    |
| 4            | PE <sub>sekundär</sub> | PE zerkleinert          | 180–200                      | Formel I   | 50  | 8   | 3 · 10 <sup>5</sup>                                    |
| 5            | PE <sub>n.D.</sub>     | Granulat                | 180–200                      | Formel II  | 20  | 5   | 1 · 10 <sup>5</sup>                                    |
| 6            | PE <sub>n.D.</sub>     | Granulat                | 180–200                      | Formel I   | 100   | 1   | 6 · 10 <sup>5</sup>                                    |
| 7            | PE <sub>n.D.</sub>     | Granulat                | 180–200                      | Formel I   | 40  | 10  | 1 · 10 <sup>5</sup>                                    |

Anmerkung: PE = Polyäthylen  
 PE<sub>h.D.</sub> = Polyäthylen hoher Dichte  
 PE<sub>n.D.</sub> = Polyäthylen niedriger Dichte

Die Beständigkeit des modifizierten Polyäthylens gegen eine atmosphärische und thermische Alterung wurde folgenderweise bestimmt.

Aus Granulat des gemäß Beispielen 1 bis 7 modifizierten Polyäthylens wurden Stabproben mit einem wirksamen Teil von 3 mm Dicke, 6 mm Breite und 33 mm Länge gegossen. Dann wurden die Stabproben einer beschleunigten atmosphärischen und thermischen Alterung durch deren Stehenlassen bei einer Temperatur von 70 ± 5 °C und bei einer Beleuchtung von einer Quarzquecksilberlampe im Laufe von 200 Stunden ausgesetzt. Ferner wurden die genannten Proben an der Luft bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und in einer Zerreißmaschine bei einer Temperatur von 20 ± 5 °C und einer Spreizgeschwindigkeit der Klemmen von 5 cm/min ausgedehnt. Es wurden eine Bruchdehnung beim Zerreißen und eine Bruchspannung ermittelt. Die Versuchsergebnisse für die Proben sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Beispiel Nr. | Bruchspannung, MPa | Bruchdehnung beim Zerreißen, % |
|--------------|--------------------|--------------------------------|
| 1            | 28                 | 48                             |
| 2            | 29,5               | 52                             |
| 3            | 18                 | 36                             |
| 4            | 16                 | 32                             |
| 5            | 12                 | 160                            |
| 6            | 13                 | 130                            |
| 7            | 11                 | 170                            |

Zum Vergleich wurden die Proben aus Polyäthylen hoher Dichte (PE<sub>h.D.</sub>), das nach der zweiten Variante gemäß SU-Urheberschein 2 46 827 durch eine siliciumorganische Flüssigkeit mit einer Monomereinheit der Formel I und mit einer Viskosität von 2 cPa · s bei 20 °C in Gegenwart von Benzoylperoxid modifiziert ist, einer beschleunigten Alterung nach der obengenannten Methodik unterzogen. Im Ergebnis wurden folgende Daten erhalten: Bruchdehnung der Proben — 31%, Bruchspannung 27,1 MPa. Die Proben aus dem nichtmodifizierten PE<sub>h.D.</sub>, die einer beschleunigten Alterung nach der oben beschriebenen Methodik unterzogen wurden, wiesen eine Bruchdehnung von 18% und eine Bruchspannung von 5,3 MPa auf.

Aus den obengenannten Daten folgt, daß die Bruchdehnung der aus dem im erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Polyäthylen hergestellten und der beschleunigten Alterung ausgesetzten Erzeugnisse um einen Faktor von 1,7 und die Bruchspannung um 10 bis 20% höher als bei den Erzeugnissen liegt, die aus dem gemäß SU-Urheberschein 2 46 827 modifizierten Polyäthylen hergestellt und der beschleunigten Alterung unter den gleichen Bedingungen unterzogen sind. Die Proben aus dem im erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Polyäthylen wiesen nach der Alterung eine um mehr als 2,5 Mal höhere Bruchdehnung und eine um mehr als 4,5 Mal höhere Bruchspannung gegenüber den Proben aus dem nichtmodifizierten Polyäthylen nach deren Alterung auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es also, ein modifiziertes Polyäthylen mit einer erhöhten Beständigkeit gegen die atmosphärische und thermische Alterung herzustellen. Das Verfahren ist einstufig, einfach in der apparativen Gestaltung und bedarf keiner organischen Peroxide und Lösungsmittel.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**